

5

⑥ CH PATENTSCHRIFT AS



589 015

- ②1 Gesuchsnr.: 5533/74
③1 Zusatz zu:
②2 Teilgesuch von:
②3 Anmeldungsdatum: 23. 4. 1974, 23 h
③④⑤ Priorität:

Patent erteilt: 30. 4. 1977

⑥ Patentschrift veröffentlicht: 30. 6. 1977

⑨ Titel: Verfahren zur Herstellung von Alkyhalogeniden

⑩ Inhaber: Lonza AG, Gampel/Wallis
(Geschäftsleitung: Basel)

⑪ Vertreter:

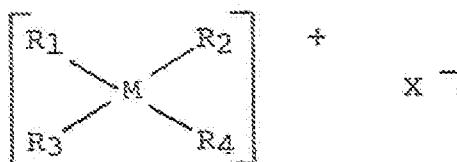
⑫ Erfinder: Dr. Peter Gysi, Visp

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkyhalogeniden aus den entsprechenden Alkoholen durch Umsetzung mit Halogenwasserstoff.

Es ist bekannt (Landini et al., Synthesis, 1974, 37), primäre Alkohole in die entsprechenden Chloride, in Gegenwart eines phasentransfer-Katalysators, umzusetzen. Die Reaktion muss mit konzentrierter wässriger Salzsäure ausgeführt werden, und Ausbeuten um 90% werden erst nach einer relativ langen Reaktionszeit von rund 45 Stunden erreicht.

Ziel der Erfindung ist es, die Nachteile zu vermeiden, insbesondere die Reaktionszeiten wesentlich zu verkürzen und zudem einen quantitativen Umsatz des Alkohols zu erreichen, da die Differenz der Siedetemperaturen des Alkyhalogenids zum entsprechenden Alkohol, insbesondere bei den langerkettigen Verbindungen, nur sehr gering sind und sich eine Trennung entsprechend schwierig gestaltet.

Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators der allgemeinen Formel



worin M Stickstoff oder Phosphor bedeutet, R₁, R₂, R₃ und R₄ gleich oder verschieden sein können und einen Alkyrest mit 1 bis 30 C-Atomen, einen aromatischen Rest oder einen substituierten aromatischen Rest und X das Anion einer organischen oder anorganischen Säure bedeuten, bei einem Druck bis zu 15 atü mit einer wässrigen Halogenwasserstoffsäure, die eine Konzentration von wenigstens 15% aufweist, ausführt. Der Katalysator kann in Mengen von 0,01 bis 0,5 vorzugsweise von 0,1 bis 0,3 Äquivalenten, bezogen auf den eingesetzten Alkohol, angewendet werden. Die wässrige Halogenwasserstoffsäure muss einen Gehalt von wenigstens 15% aufweisen, zweckmäßig beträgt der Gehalt zwischen 20 und 37%. Die Menge des angewandten Halogenwasserstoffes beträgt vorzugsweise 2 bis 5 Mol pro Mol Alkohol.

Die Reaktion wird bei Drücken bis zu 15 atü ausgeführt, zweckmäßig beträgt der Druck 5 bis 12 atü. Die Reaktionstemperatur beträgt zweckmäßig 100 bis 200°C, vorzugsweise 120 bis 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit Alkoholen der allgemeinen Formel C_nH_{2n+1}-OH, worin n eine Zahl zwischen 4 und 20 bedeuten kann, ausgeführt werden.

Zweckmäßig wird die Reaktion in einem Autoklav ausgeführt, wobei der Temperatur entsprechend höhere Drücke erreicht werden. Die Reaktionszeit liegt in der Regel unter 6 Stunden.

Der quantitative Umsatz des Alkohols zum entsprechenden Alkyhalogenid hat den Vorteil, dass eine Abtrennung von nicht umgesetztem Alkohol entfällt. Diese Trennung erweist sich, insbesondere bei langerkettigen Verbindungen, als unzweckmäßig, da der Siedepunkt des Halogenids von dem des Alkohols nur wenig differiert.

Als bevorzugte Reaktion wird mittels Salzsäure aus dem Alkohol das entsprechende Alkychlorid hergestellt.

Bei der erfindungsgemäßen Reaktion handelt es sich um eine Reaktion in einem heterogenen System in Gegenwart von Phasentransfekatalysatoren.

Die Reaktionskomponenten liegen in einer organischen und in einer wässrigen Phase vor. Durch einen intensiven Rührvorgang während der Reaktion und wegen der Eigenheiten der angewandten Katalysatoren kommen die beiden Phasen in intigen Kontakt zueinander.

Nach beendeter Reaktion trennen sich die beiden Phasen wieder. Das gewünschte Endprodukt stellt die organische Phase dar oder kann aus ihr gewonnen werden; die wässrige Phase enthält den Katalysator, der entweder wieder isoliert werden kann, oder man verwendet nach Ergänzung des verbrauchten Katalysators die wässrige Phase für weitere Reaktionen.

Der erfindungsgemäß angewandte Druck bei der Reaktion wird durch anfängliches Aufpressen eines Inertgases in das druckfeste Reaktionsgefäß erzielt, und durch Aufheizen des Reaktionsmediums wird der Druck bis auf die erwünschte Höhe gesteigert.

Beispiele

1. 89 g Dodecanol-1 (GC: 97%ig), 31,8 g einer 50%igen wässrigen Lösung von Diethyl-dimethyl-ammonium-chlorid (0,1 Äquivalent bezogen auf Alkohol) und 250 ml konzentrierte (37%) wässrige Salzsäure wurden in einem Autoklav eingefüllt, 2 atü N₂ aufgepresst und während 2 Stunden unter starkem Rühren auf 150°C erhitzt (Druck: 12 atü). Nach Phasentrennung und Behandlung der organischen Phase mit verdünnter NaOH erhielt man Dodecylchlorid in 99–100%iger Ausbeute und Umsatz (bezogen auf Alkohol).
2. 94,0 g Dodecanol-1 (GC: 97%ig), 30,4 g einer 50%igen wässrigen Lösung von Diethyl-dimethyl-ammonium-chlorid (0,1 Äquivalent bezogen auf Alkohol) und 280 ml 20%ige wässrige Salzsäure wurden in einen Autoklav eingefüllt, 2 atü N₂ aufgepresst und während 6 Stunden unter starkem Rühren auf 135°C erhitzt (Druck: 6 atü). Nach Phasentrennung und Behandlung der organischen Phase mit verdünnter NaOH erhielt man Dodecylchlorid in 99–100%iger Ausbeute und 94%igem Umsatz (bezogen auf Alkohol).

Weitere Beispiele

3. HCl-Gas

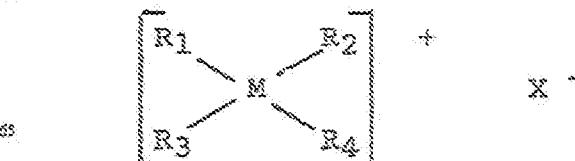
In einem emailierten Autoklav wurden 2000 g n-Dodecanol und 668 g einer 50%igen wässrigen Lösung von Diethyl-dimethyl-ammonium-chlorid eingefüllt. Dann wurde unter starker Rührung HCl-Gas aufgepresst (ca. 10 atü) und auf 147°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde der Druck auf 20 atü gehalten und ½ Stunde geführt. Nach Abkühlen und Phasentrennung erhielt man ein Rohprodukt mit einem Gehalt von 94% n-Dodecylchlorid (+ 0,8% Didodecyläther). Bei einem 100%igen Umsatz beträgt die Ausbeute an n-Dodecylchlorid 99%.

4. HBr (48% in H₂O)

In einer Rundkolben wurden 95,4 g n-Dodecanol, 25,4 g Hexadecyltributylphosphoniumbromid (0,1 Äquivalent bezogen auf Alkohol) und 421,8 g 48%ige Bromwasserstoffsäure gegeben und unter starkem Rühren 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Umsatz und Ausbeute sind praktisch quantitativ.

PATENTANSPRUCH

Verfahren zur Herstellung von Alkyhalogeniden aus den entsprechenden Alkoholen durch Umsetzung mit Halogenwasserstoff, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysators der allgemeinen Formel



worin M Stickstoff oder Phosphor bedeutet, R₁, R₂, R₃ und R₄ gleich oder verschieden sein können und einen Alkyrest

mit 1 bis 30 C-Atomen, einem aromatischen Rest oder einen substituierten aromatischen Rest und X das Anion einer organischen oder anorganischen Säure bedeuten, bei einem Druck bis zu 15 atm und mit einer wässrigen Halogenwasserstoffsäure, die eine Konzentration von wenigstens 15% aufweist, ausführt.

UNTERANSPRÜCHE

1. Verfahren gemäß Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Halogenwasserstoffsäure einen Gehalt von 20 bis 37% aufweist.

2. Verfahren gemäß Patentanspruch und Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die angewendeten Drücke 5 bis 12 atm betragen.

3. Verfahren gemäß Patentanspruch und Unteransprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in Mengen von 0,01 bis 0,5, vorzugsweise 0,1 bis 0,2 Äquivalenten, bezogen auf den eingesetzten Alkohol, angewendet wird.

4. Verfahren gemäß Patentanspruch und Unteransprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des angewandten Halogenwasserstoffes 2 bis 5 Mol pro Mol Alkohol beträgt.

